

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 1 9 日  
Date of Application:

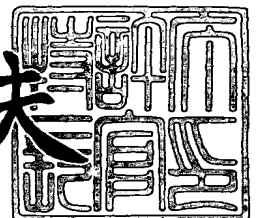
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 7 6 0 7 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 7 6 0 7 2 ]

出 願 人                      株式会社リコー  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 3 7 2 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 0205260

【提出日】 平成15年 3月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【請求項の数】 20

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 高田 毅

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 田中 千秋

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 渡邊 真弘

【特許出願人】

    【識別番号】 000006747

    【氏名又は名称】 株式会社リコー

    【代表者】 桜井 正光

【代理人】

    【識別番号】 100074505

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 009036

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

【特許請求の範囲】

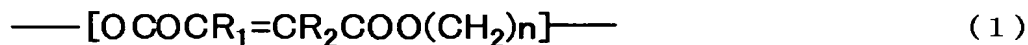
【請求項 1】 少なくとも着色剤及び結着樹脂を含むトナーであって、該トナーが結晶性ポリエステル樹脂、及び該結着樹脂と該結晶性ポリエステル樹脂との相溶性を調整する滑剤、及び該結着樹脂と非相溶のワックスを含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 該滑剤がモンタン酸ワックス、モンタン酸エステルワックス、部分ケン化エステルワックスのうち少なくとも 1 種以上より選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 該結着樹脂が非結晶性ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 該結晶性ポリエステル樹脂が下記一般式 (1) で表されることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【化 1】



(式中、n は正の整数であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は炭化水素基である)

【請求項 5】 該結晶性ポリエステル樹脂のアルコール成分が 1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール及びこれらの誘導体のうち少なくとも 1 種からなり、酸成分がマレイン酸、フマル酸、コハク酸、及びこれらの誘導体のうち少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 該結晶性ポリエステル樹脂のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が 30 ～ 130℃であり、F<sub>1/2</sub> 温度が 60 ～ 130℃であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】 該結晶性ポリエステル樹脂の酸価が 20 ～ 45 mg KOH/gであることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 該結晶性ポリエステル樹脂の水酸価が  $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$  であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 該結晶性ポリエステル樹脂の  $\alpha$ -ジクロロベンゼンの可溶分の GPC による分子量分布で、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $5500 \sim 6500$ 、数平均分子量 ( $M_n$ ) が  $1300 \sim 1500$ 、 $M_w/M_n$  が  $2 \sim 5$  であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 10】 該結晶性ポリエステル樹脂の粉末 X 線回折装置による X 線回折パターンにおいて、少なくとも  $2\theta = 19^\circ \sim 20^\circ$ 、 $21^\circ \sim 22^\circ$ 、 $23^\circ \sim 25^\circ$ 、 $29^\circ \sim 31^\circ$  の位置に回折ピークが現れることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 11】 該結着樹脂と非相溶のワックスがポリアルカン酸エステルであることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 12】 有機溶媒中にウレア結合し得る変性されたポリエステル樹脂を含むトナー組成物を溶解させ、水系媒体中で重付加反応させ、この分散液の溶媒を除去、洗浄することにより得られることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 13】 該分散液の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧及び／もしくは加熱の条件下で行われることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 14】 結着樹脂及び着色剤を予め水と共に混練させた組成物を用いることを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 15】 トナー中の着色剤の分散粒径が個数平均径で  $0.5 \mu\text{m}$  以下であり、個数平均径が  $0.7 \mu\text{m}$  以上の割合が 5 個数% 以下であることを特徴とする請求項 1～14 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 16】 該トナー粒子の体積平均粒径が  $4 \sim 8 \mu\text{m}$  であり、(体積平均粒径/個数平均粒径) が 1.25 以下であることを特徴とする請求項 1～15 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 7】 該トナー粒子の平均円形度が 0. 9 0 ~ 0. 9 6 であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 8】 請求項 1 ~ 1 7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーとキャリアよりなる現像剤。

【請求項 1 9】 請求項 1 ~ 1 7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーが充填されたトナー容器。

【請求項 2 0】 請求項 1 ~ 1 7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、感光体表面に形成された静電荷像を顕像化する静電荷像現像用トナー、現像剤、トナー容器及び画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子写真法による画像形成は、米国特許第 2, 2 9 7, 6 9 1 号明細書（特許文献 1）、特公昭 4 9 - 2 3 9 1 0 号公報（特許文献 2）及び特公昭 4 3 - 2 4 7 4 8 号公報（特許文献 3）などに各種の方法が記載されているように、一般には光導電性物質を用いて作成された感光体に種々の手段により電氣的潜像を形成し、次いで該潜像を現像剤を用いて現像した後、該現像剤による像を必要に応じて紙などに転写し、さらに加熱、加圧あるいは溶剤蒸気などによって定着して、行われるものである。

【0 0 0 3】

電氣的潜像を現像する方式には、大別して、絶縁性有機液体中に各種の顔料や染料を微細に分散させた液体現像剤を用いる液体現像方式と、カスケード法、磁気ブラシ法、パウダークラウド法などのように天然又は合成樹脂にカーボンブラックなどの着色剤を分散して作成される乾式現像剤（以下トナーと称する）を用

いる乾式現像方式があり、近年乾式現像方式が広く使用されている。

乾式現像方式で用いられている定着方式としては、そのエネルギー効率の良さから、熱ロール定着やベルト定着といった接触加熱定着方式が広く一般に用いられている。近年は、トナーの低温定着化による省エネルギーを図るため、定着時にトナーに与えられる熱エネルギーは小さくなる傾向にある。1999年度の国際エネルギー機関（IEA）のDSM（Demand-side Management）プログラム中には、次世代複写機の技術調達プロジェクトが存在し、その要求仕様が公表され、30 cpm以上の複写機については、前記待機時間が10秒以内、待機時の消費電力が10～30ワット以下（複写速度で異なる）とするよう、従来の複写機に比べて飛躍的な省エネルギー化の達成が要求されている。

前記要求を達成し待機時間を極小にするためには、トナー自体の定着温度を下げ、使用可能時のトナー定着温度を低下させることが必須の技術的達成事項であると考えられる。

#### 【0004】

こうした低温定着化に対応すべく、従来多用されてきたスチレン-アクリル系樹脂にかえて、低温定着性にすぐれ耐熱保存性も比較的良いポリエステル樹脂の使用が試みられている〔特開昭60-90344号公報（特許文献4）、特開昭64-15755号公報（特許文献5）、特開平2-82267号公報（特許文献6）、特開平3-229264号公報（特許文献7）、特開平3-41470号公報（特許文献8）、特開平11-305486号公報（特許文献9）等〕。また、低温定着性の改善を目的にバインダー中にガラス転移温度でシャープメルト性を有する特定の非オレフィン系結晶性重合体を添加する試み〔特開昭62-63940号公報（特許文献10）〕があるが、分子構造、分子量について最適化されているとはいえない。また、同じくシャープメルト性を有する結晶性ポリエステルを用いる試み〔特許第2931899号公報（特許文献11）、特開2001-222138号公報（特許文献12）〕があるが、特許第2931899号公報（特許文献11）では、結晶性ポリエステルトナーの酸価、水酸基価がそれぞれ5以下、20以下と低く、紙と結晶性ポリエステルとの親和性が低いた

め十分な低温定着性が得られない。また、結晶性ポリエステル分子構造、分子量について最適化されておらず、さらに結晶性ポリエステルのシャープメルト性を発揮させるためのトナー中のマイクロドメイン構造についても開示されていないため、十分な低温定着性が得られない。特開 2001-222138 号公報（特許文献 12）においても、結晶性ポリエステルのシャープメルト性を発揮させるためのトナー中のマイクロドメイン構造について開示されていないため、十分な低温定着性が得られない。

#### 【0005】

また、接触加熱定着方式は加熱部材表面と熔融状態のトナーとが加圧下で接触するため、熔融して粘弾性が低下したトナーがローラから引き離される際に破断し、トナー像の一部が加熱部材表面に付着し、加熱部材 1 周後に画像上に転移する、いわゆるホットオフセット現象が生じる。このため、特開平 9-251217 号公報（特許文献 13）では、結着樹脂として、低温定着性と高温下での耐ホットオフセット性にすぐれるポリエステル樹脂にその構成単位としてノボラック型フェノール樹脂を用いるものが提案されており、また、耐ホットオフセット性にも優れるカラートナーとして、特定のポリエステル樹脂を用いたトナーが提案されている。例えば、特許第 02675948 号公報（特許文献 14）、特許 03128907 号公報（特許文献 15）、特開平 7-333904 号公報（特許文献 16）、特公平 8-12475 号公報（特許文献 17）等であるが、いずれも十分な耐ホットオフセット性を付与する条件では真に高品位といえる鮮明な画像は得られていない。

#### 【0006】

##### 【特許文献 1】

米国特許第 2, 297, 691 号明細書

##### 【特許文献 2】

特公昭 49-23910 号公報

##### 【特許文献 3】

特公昭 43-24748 号公報

##### 【特許文献 4】

特開昭 6 0 - 9 0 3 4 4 号公報

【特許文献 5】

特開昭 6 4 - 1 5 7 5 5 号公報

【特許文献 6】

特開平 2 - 8 2 2 6 7 号公報

【特許文献 7】

特開平 3 - 2 2 9 2 6 4 号公報

【特許文献 8】

特開平 3 - 4 1 4 7 0 号公報

【特許文献 9】

特開平 1 1 - 3 0 5 4 8 6 号公報

【特許文献 1 0】

特開昭 6 2 - 6 3 9 4 0 号公報

【特許文献 1 1】

特許第 2 9 3 1 8 9 9 号公報

【特許文献 1 2】

特開 2 0 0 1 - 2 2 2 1 3 8 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 9 - 2 5 1 2 1 7 号公報

【特許文献 1 4】

特許第 0 2 6 7 5 9 4 8 号公報

【特許文献 1 5】

特許 0 3 1 2 8 9 0 7 号公報

【特許文献 1 6】

特開平 7 - 3 3 3 9 0 4 号公報

【特許文献 1 7】

特公平 8 - 1 2 4 7 5 号公報

【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、滑剤がトナー中での結晶性ポリエステル相の相溶性を適度に向上させつつトナー中に結晶性ポリエステルを含むことでトナーの耐熱保存性を維持しながら低温定着化にすぐれ、同時に、耐ホットオフセット性にすぐれたトナーを提供するとともに、該トナーを含む現像剤、該トナーを充填したトナー容器及び該トナーを用いる画像形成方法を提供することをその課題とする。

# 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明によれば、以下に示す静電荷像現像用トナー、現像剤、トナー容器及び画像形成方法が提供される。

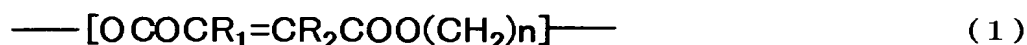
(1) 少なくとも着色剤及び結着樹脂を含むトナーであって、該トナーが結晶性ポリエステル樹脂、及び該結着樹脂と該結晶性ポリエステル樹脂との相溶性を調整する滑剤、及び該結着樹脂と非相溶のワックスを含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2) 該滑剤がモンタン酸ワックス、モンタン酸エステルワックス、部分ケン化エステルワックスのうち少なくとも1種以上より選ばれることを特徴とする前記(1)に記載の静電荷像現像用トナー。

(3) 該結着樹脂が非結晶性ポリエステル樹脂であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の静電荷像現像用トナー。

(4) 該結晶性ポリエステル樹脂が下記一般式(1)で表されることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

## 【化2】



(式中、nは正の整数であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は炭化水素基である)

(5) 該結晶性ポリエステル樹脂のアルコール成分が1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種からなり、酸成分がマレイン酸、フマル酸、コハク酸、及びこれらの誘導体のうち少なくとも1種からなることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(6) 該結晶性ポリエステル樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $30 \sim 130^\circ\text{C}$  であり、 $F_{1/2}$  温度が  $60 \sim 130^\circ\text{C}$  であることを特徴とする前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(7) 該結晶性ポリエステル樹脂の酸価が  $20 \sim 45 \text{ mg KOH/g}$  であることを特徴とする前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(8) 該結晶性ポリエステル樹脂の水酸価が  $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$  であることを特徴とする前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(9) 該結晶性ポリエステル樹脂の  $\alpha$ -ジクロロベンゼンの可溶分の GPC による分子量分布で、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $5500 \sim 6500$ 、数平均分子量 ( $M_n$ ) が  $1300 \sim 1500$ 、 $M_w/M_n$  が  $2 \sim 5$  であることを特徴とする前記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(10) 該結晶性ポリエステル樹脂の粉末 X 線回折装置による X 線回折パターンにおいて、少なくとも  $2\theta = 19^\circ \sim 20^\circ$ 、 $21^\circ \sim 22^\circ$ 、 $23^\circ \sim 25^\circ$ 、 $29^\circ \sim 31^\circ$  の位置に回折ピークが現れることを特徴とする前記 (1) ~ (9) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(11) 該結着樹脂と非相溶のワックスがポリアルカン酸エステルであることを特徴とする前記 (1) ~ (10) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(12) 有機溶媒中にウレア結合し得る変性されたポリエステル樹脂を含むトナー組成物を溶解させ、水系媒体中で重付加反応させ、この分散液の溶媒を除去、洗浄することにより得られることを特徴とする前記 (1) ~ (11) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(13) 該分散液の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧及び／もしくは加熱の条件下で行われることを特徴とする前記 (1) ~ (12) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(14) 結着樹脂及び着色剤を予め水と共に混練させた組成物を用いることを特徴とする前記 (1) ~ (13) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(15) トナー中の着色剤の分散粒径が個数平均径で  $0.5 \mu\text{m}$  以下であり、個数平均径が  $0.7 \mu\text{m}$  以上の割合が 5 個数% 以下であることを特徴とする前記 (1) ~ (14) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(16) 該トナー粒子の体積平均粒径が $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、(体積平均粒径／個数平均粒径)が1.25以下であることを特徴とする前記(1)～(15)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(17) 該トナー粒子の平均円形度が0.90～0.96であることを特徴とする前記(1)～(16)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

(18) 前記(1)～(17)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーとキャリアよりなる現像剤。

(19) 前記(1)～(17)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーが充填されたトナー容器。

(20) 前記(1)～(17)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とするカラー画像形成方法。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

(結晶性ポリエステル)

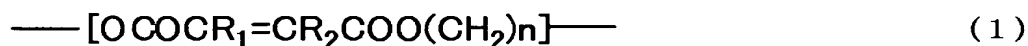
筆者らは、鋭意検討により、結着樹脂に、結晶性を有し分子量分布がシャープで且つその低分子量分の絶対量を可能な限り多くした結晶性ポリエステルを導入することでトナーの低温定着性を向上させることが非常に有効であることを見出した。結晶性ポリエステルの分子構成を脂肪族系の低分子量の結晶性を有するポリエステルとすることにより、結晶性ポリエステルはガラス転移温度( $T_g$ )において結晶転移を起こすと同時に、固体状態から急激に熔融粘度が低下し、紙への定着機能を発現する。従って結晶性ポリエステルのガラス転移温度( $T_g$ )および $F_{2/1}$ 温度を制御することにより、定着下限温度を制御することが可能となり、耐熱保存性が悪化しない範囲、すなわち $30 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲で結晶性ポリエステルのガラス転移温度( $T_g$ )および $F_{2/1}$ 温度を下げることにより、従来得ることの出来なかったレベルの低温定着性を得ることが出来る。さらに、結晶性ポリエステルと、結晶性ポリエステルより高分子量であり且つ高い $F_{2/1}$ 温度を有する結着樹脂とをお互い非相溶で海島状の相分離構造とすることにより、高い $F_{2/1}$ 温度を有する結着樹脂の存在がトナーの弾性を高め、耐ホット

オフセット性に寄与する。相分離構造の形成により、それぞれの相、すなわち樹脂の異なった特性が発揮され、低温定着性と定着温度範囲の確保が可能となる。ここで、相分離構造の島状部分が大き過ぎると、耐熱保存性の低下や、キャリア等の表面を汚染しキャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーやトナーを薄層化する為のブレード等の部材を汚染させやすくなる。これに対し島状部分が小さ過ぎる、または、相分離構造を形成しない場合は、低温定着化の効果が低下、または、得られない。従って、所望の効果をj得るためには、適度な相分離構造が必要となる。相分離構造の形成の有無はトナー断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) によるトナー断面の観察により確認できる。着色剤が結晶性ポリエステルに分散せず結着樹脂中に選択的に分散するため、TEMにより着色剤の存在しない個所が島状に存在することを観察することにより相分離構造を確認できる。

#### 【0010】

結晶性ポリエステルについて鋭意検討した結果、分子構造については限定的でないが、特に重合時のアルコール成分として1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールおよびこれらの誘導体を用い、酸成分としてマレイン酸、フマル酸、コハク酸、およびこれらの誘導体を用いて合成される下記一般式 (1) で表される繰返し構造単位を有する脂肪族系ポリエステルが好ましいことを見出した。

#### 【化3】



ここで、nは繰返し単位の数であり、1～20の整数を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は炭化水素基であり、その炭素数は1～20である。

#### 【0011】

分子構造は固体<sup>13</sup>C-NMRにより確認することが出来る。分子量についてはo-ジクロロベンゼンの可溶分のGPCによる分子量分布で、横軸をlog (M)、縦軸を重量%で表した分子量分布図のピーク位置が3.5～4.0の範囲にあり、ピークの半値幅が1.5以下であり、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) が550

0～6500、数平均分子量 ( $M_n$ ) が1300～1500、 $M_w/M_n$  が2～5であることが好ましい。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) および  $F_{2/1}$  温度については耐熱保存性が悪化しない範囲で低いことが望ましく、30～130℃の範囲に有ることが好ましく、さらに好ましくは80～130℃の範囲に有ることが好ましい。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) および  $F_{2/1}$  温度が30℃以下の場合は耐熱保存性が悪化し、現像装置内部の温度でブロッキングが発生しやすくなり、130℃の場合には定着下限温度が高くなるため低温定着性が得られなくなる。

#### 【0012】

結晶性ポリエステルは8mg KOH/g以上、より好ましくは20mg KOH/g以上であることが好ましく、一方耐ホットオフセット性を向上させるには45mg KOH/g以下のものであることが好ましい。更に、結晶性ポリエステルの水酸価は、0～50mg KOH/g、より好ましくは5～50mg KOH/gのものが好ましい。結晶性ポリエステルの結晶性の存在は粉末X線回折装置による回折パターンの $2\theta = 19^\circ \sim 20^\circ$ 、 $21^\circ \sim 22^\circ$ 、 $23^\circ \sim 25^\circ$ 、 $29^\circ \sim 31^\circ$ の位置に回折ピークが現れることで確認することが出来る。本発明に基づくトナーにおいては、結晶性ポリエステルの含有量を1～50重量部含有させることが好ましい。結晶性ポリエステルの含有量が1重量部以下の場合は低温定着性が悪化し、50重量部以上の場合は耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0013】

(滑剤)

本発明において、滑剤は結着樹脂と結晶性ポリエステルの相溶性を適度に向上させる目的で添加する。前述のように結着樹脂と結晶性ポリエステルが適度な相分離構造を形成しないと本発明の機能は発揮しない。従って、結着樹脂と結晶性ポリエステルの相溶性は、機能を発現するに十分な程度であることが必要で、本発明の滑剤を添加することで上記構造を形成することができる。本発明の滑剤としては、該結着樹脂と該結晶性ポリエステルの相溶性を調整するものであれば公知のものが使用できるが、好ましくは、モンタン酸エチレングリコールエステルワックス、モンタン酸グリセリンエステルワックス、モンタン酸ブチレングリコールエステルワックス、水酸化カルシウム部分ケン化モンタン酸エステルワックス

ス、モンタン酸脂肪族ポリオールエステルワックス、モンタン酸ナトリウムワックス、モンタン酸リチウムワックス等が挙げられる。

#### 【0014】

(非相溶なワックス)

本発明のワックスとしては結着樹脂と非相溶なものであれば公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられるが、これらカルボニル基含有ワックスのうち特に好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000 c p s が好ましく、さらに好ましくは10～100 c p s である。1000 c p s を超えるワックスは、耐ホットオフセット性向上への効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

#### 【0015】

(トナー製造方法)

本発明では、公知な混練粉碎法によってもよく、好ましくは、有機溶媒中にウレア結合し得る変性されたポリエステル樹脂を含むトナー組成物を溶解させ、水

系媒体中で重付加反応させ、この分散液の溶媒を除去、洗浄することによりトナーを得る方法を用いると良い。

### 【0016】

(着色剤及び分散状態)

上記有機溶媒中にウレア結合し得る変性されたポリエステル樹脂を含むトナー組成物を溶解させ、水系媒体中で重付加反応させ、この分散液の溶媒を除去、洗浄することによりトナーを得る方法では、結着樹脂と着色剤を予め有機溶剤または水と共に混練させることによりマスターバッチ化して用いることもできる。マスターバッチ化することにより、初期的に結着樹脂と着色剤が十分に付着した状態となって、分散が効果的に行なわれる条件になり、結着樹脂中での着色剤の分散が良好で、着色剤の分散径が小さくなり、良好な透明性が得られる。

混練されるバインダー樹脂としては、変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

## 【0017】

前記の結着樹脂と着色剤の混合物を予め有機溶剤と共に混練させる具体的な方法としては、例えば、結着樹脂、着色剤及び有機溶剤を、ヘンシェルミキサー等のブレンダーにて混合した後、得られた混合物を二本ロール、三本ロール等の混練機により、結着樹脂の熔融温度よりも低い温度で混練して、サンプルを得る。また、有機溶剤としては、結着樹脂との溶解性を考慮しながら、一般的なものを使用できるが、特に、アセトン、トルエン、ブタノン等が、着色剤の分散性の面から好ましい。この製法によると、得られるカラートナーに含有される着色剤粒子の粒径が小さくなるばかりでなく、該粒子の分散状態の均一性が高くなるため、OHPによる投影像の色の再現性がより一層良くなる。さらに、結着樹脂とは非相溶のワックスが結着樹脂中に分散されているため、定着時にワックスがトナー表面からしみ出して、定着部材にオイルを塗布しない状態においても、十分な耐ホットオフセット性を有する。ここで、ワックスが結着樹脂に相溶する場合には定着時の離型剤のしみ出し効果がなくなり、ホットオフセットが発生しやすくなる。

## 【0018】

さらに、本発明で用いられるトナー中の着色剤の個数平均径は $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

トナー中の着色剤の個数平均径が $0.5\mu\text{m}$ より大きいときには、顔料の分散性が十分なレベルには到らず、これでは特定の樹脂と、特定の粒径を有する着色剤を用いても目的とする透明性は得られない。

基本的に $0.1\mu\text{m}$ より小さい微小粒径の着色剤は、光の反射、吸収特性に悪影響を及ぼさないと考えられる。 $0.1\mu\text{m}$ 未満の着色剤の粒子は良好な色再現性と、定着画像を有するOHPシートの透明性に貢献する。一方、 $0.5\mu\text{m}$ より大きな粒径の着色剤が多く存在していると、どうしてもOHPシートの投影画像の明るさ及び彩かさが低下する傾向がある。

さらに、 $0.5\mu\text{m}$ より大きな粒径の着色剤が多く存在していると、トナー粒子表面から着色剤が脱離し、カブリ、ドラム汚染、クリーニング不良といった種

々の問題を引き起こしやすい。さらにこのようなカラートナーを二成分系現像剤として用いるときは、キャリア汚染といった問題も引き起こし、多数枚耐久において安定した画像が得られにくい。当然良好な色再現性も望めないし、均一な帯電性も得られにくい。

#### 【0019】

(ウレア結合し得る変性ポリエステル系樹脂)

ウレア結合し得る変性ポリエステル系樹脂(RMPE)としては、例えば、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)などが挙げられる。このプレポリマー(A)としては、ポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)との重縮合物で、かつ活性水素を有するポリエステルにポリイソシアネート(PIC)を反応させたものなどが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素を含む基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステル(MPE)はその高分子成分の分子量を調節しやすく、乾式トナー、特にオイルレス低温定着特性(定着用加熱媒体への離型オイル塗布機構のない広範な離型性及び定着性)を確保するのに好都合である。特にポリエステルプレポリマーの末端をウレア変性したものは未変性のポリエステル樹脂自体の定着温度域での高流動性、透明性を維持したまま、定着用加熱媒体への接着性を抑制することができる。

#### 【0020】

ポリオール(PO)としては、ジオール(DIO)および3価以上のポリオール(TO)が挙げられ、DIO単独、またはDIOと少量のTOとの混合物が好ましい。

#### 【0021】

ジオールとしては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレ

ングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ; ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール (TO) としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; 3価以上のフェノール類 (トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど) ; 上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

#### 【0022】

ポリカルボン酸 (PC) としては、ジカルボン酸 (DIC) および3価以上のポリカルボン酸 (TC) が挙げられ、DIC単独、およびDICと少量のTCとの混合物が好ましい。ジカルボン酸としては、アルキレンジカルボン酸 (コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など) ; アルケニレンジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸など) ; 芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸など) などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル (メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど) を用いてポリオールと反応させてもよい。ポリオール (PO) とポリカルボン酸 (P

C) との比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比 [OH] / [COOH] として、通常、2 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 1.5 / 1 ~ 1 / 1、さらに好ましくは 1.3 / 1 ~ 1.02 / 1 である。

#### 【0023】

ポリイソシアネート (PIC) としては、脂肪族ポリイソシアネート (テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど) ; 脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート ( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類 ; 前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの ; およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

#### 【0024】

ポリイソシアネート (PIC) の比率は、イソシアネート基 [NCO] と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 [OH] の当量比 [NCO] / [OH] として、通常 5 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 4 / 1 ~ 1.2 / 1、さらに好ましくは 2.5 / 1 ~ 1.5 / 1 である。[NCO] / [OH] が 5 を超えると低温定着性が悪化する。[NCO] のモル比が 1 未満では、ウレア変性ポリエステルの場合、そのポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中のポリイソシアネート (PIC) 構成成分の含有量は、通常 0.5 ~ 40 重量%、好ましくは 1 ~ 30 重量%、さらに好ましくは 2 ~ 20 重量% である。0.5 重量% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40 重量% を超えると低温定着性が悪化する。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中の 1 分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常 1 個以上、好ましくは、平均 1.5 ~ 3 個、さらに好ましくは、平均 1.8 ~ 2.5 個である。1 分子あたり 1 個未満では、変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

## 【0025】

本発明において、トナーバインダーとして好ましく用いられるウレア変性ポリエステルは、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) との反応により得ることができる。アミン類 (B) としては、ジアミン (B1)、3価以上のポリアミン (B2)、アミノアルコール (B3)、アミノメルカプタン (B4)、アミノ酸 (B5)、およびB1～B5のアミノ基をブロックしたもの (B6) などが挙げられる。ジアミン (B1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4' ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4' -ジアミノ-3, 3' ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3価以上のポリアミン (B2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記B1～B5のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリゾン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B1およびB1と少量のB2の混合物である。

## 【0026】

さらに、ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルの分子量は、伸長停止剤を用いて調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど) 、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基 [NCO] と、アミン類 (B) 中のアミノ基 [NH<sub>x</sub>] の当量比 [NCO] / [NH

x] として、通常  $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは  $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは  $1.2/1 \sim 1/1.2$  である。 $[NCO]/[NH_x]$  が 2 を超えたり  $1/2$  未満では、ウレア変性ポリエステル (UMPE) 等の変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル (UMPE) 中には、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常  $100/0 \sim 10/90$  であり、好ましくは  $80/20 \sim 20/80$ 、さらに好ましくは、 $60/40 \sim 30/70$  である。ウレア結合のモル比が 10% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0027】

本発明で用いる変性ポリエステルに対する架橋剤や伸長剤としては、イソシアネート基等の反応性基と反応し得る活性水素化合物、好ましくは前記アミン類 (B) を用いることができる。

#### 【0028】

本発明でトナーバインダーとして用いるウレア変性ポリエステル (UMPE) 等の変性ポリエステルは、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万～100 万、さらに好ましくは 3 万～100 万である。1 万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル (PE) を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。変性ポリエステル単独の場合は、その数平均分子量は、通常 20000 以下、好ましくは 1000～10000、さらに好ましくは 2000～8000 である。20000 を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

#### 【0029】

(未変性ポリエステル)

本発明においては、前記変性ポリエステル (MPE) は単独使用だけでなく、この MPE と共に、変性されていないポリエステル (PE) をトナーバインダー

成分として含有させることもできる。PEを併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。PEとしては、前記UMPE等の変性ポリエステルに用いられたのと同様なポリオール(PO)とポリカルボン酸(PC)との重縮合物などが挙げられ、好ましいものも変性ポリエステルの場合と同様である。また、PEは無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されていてもよい。MPEとPEは少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、MPEのポリエステル成分とPEは類似の組成が好ましい。PEを含有させる場合のMPEとPEの重量比は、通常5/95~80/20、好ましくは5/95~30/70、さらに好ましくは5/95~25/75、特に好ましくは7/93~20/80である。MPEの重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。PEのピーク分子量は、通常1000~30000、好ましくは1500~10000、さらに好ましくは2000~8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。PEの水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10~120、特に好ましくは20~80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。PEの酸価は通常1~30、好ましくは5~20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。

#### 【0030】

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点( $T_g$ )は、通常50~70℃、好ましくは55~65℃である。50℃未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、70℃を超えると低温定着性が不十分となる。変性ポリエステル系樹脂の共存により、本発明の乾式トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。トナーバインダーの貯蔵弾性率としては、測定周波数20Hzにおいて10000 dyne/cm<sup>2</sup>となる温度( $T_{G'}$ )が、通常100℃以上、好ましくは110~200℃である。100℃未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダ

一の粘性としては、測定周波数 20 Hz において 1000 ポイズとなる温度 ( $T_{\eta}$ ) が、通常 180℃ 以下、好ましくは 90～160℃ である。180℃ を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$  は  $T_{\eta}$  より高いことが好ましい。言い換えると  $T_{G'}$  と  $T_{\eta}$  の差 ( $T_{G'} - T_{\eta}$ ) は 0℃ 以上が好ましい。さらに好ましくは 10℃ 以上であり、特に好ましくは 20℃ 以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 $T_{\eta}$  と  $T_g$  の差は 0～100℃ が好ましい。さらに好ましくは 10～90℃ であり、特に好ましくは 20～80℃ である。

### 【0031】

本発明のトナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

### 【0032】

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）からなる分散体を、アミン類（B）と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルと反応させて形成しても良い。水系媒体中でウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルやプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中に変性ポリエステルやプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成分を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成分である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系

媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

### 【0033】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はいが、通常  $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは  $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$  である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常  $0.1 \sim 5$  分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ （加圧下）、好ましくは  $40 \sim 98^\circ\text{C}$  である。高温なほうが、変性ポリエステルやプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルやプレポリマー（A）を含むトナー組成物 100 部に対する水系媒体の使用量は、通常  $50 \sim 2000$  重量部、好ましくは  $100 \sim 1000$  重量部である。50 重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000 重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

### 【0034】

ポリエステルプレポリマー（A）からウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルを合成す工程は、水系媒体中でトナー組成分を分散する前にアミン類（B）を加えて反応させても良いし、水系媒体中に分散した後にアミン類（B）を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。この場合、製造されるトナー表面に優先的に変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

トナー組成分が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための

分散剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

### 【0035】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンルグeltaミン酸ジナトリウム、3-〔オメガフルオロアルキル（C6～C11）オキシ〕-1-アルキル（C3～C4）スルホン酸ナトリウム、3-〔オメガフルオロアルカノイル（C6～C8）-N-エチルアミノ〕-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル（C11～C20）カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸（C7～C13）及びその金属塩、パーフルオロアルキル（C4～C12）スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-（2-ヒドロキシエチル）パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル（C6～C10）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル（C6～C10）-N-エチルスルホンルグeltaミン塩、モノパーフルオロアルキル（C6～C16）エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、（ダイキン工業社製）、メ

ガファック F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップ EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、（トーケムプロダクツ社製）、フタージェント F-100、F150（ネオス社製）などが挙げられる。

#### 【0036】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル（C6-C10）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロン S-121（旭硝子社製）、フロラード FC-135（住友3M社製）、ユニダイン DS-202（ダイキン工業社製）、メガファック F-150、F-824（大日本インキ社製）、エクトップ EF-132（トーケムプロダクツ社製）、フタージェント F-300（ネオス社製）などが挙げられる。

また、水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

#### 【0037】

また、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、例えばアクリル酸  $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸  $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸  $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸  $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸  $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸  $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3-クロロ 2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3-クロロ 2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、

ル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシ基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ピニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できが、分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできる。

#### 【0038】

さらに、トナー組成分を含む液体の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルやプレポリマー（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチ

ル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー (A) 100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

#### 【0039】

伸長および／または架橋反応時間は、ポリエステルプレポリマー (A) 等の活性水素を有するプレポリマーと架橋剤や伸長剤としてのアミン類 (B) 等との組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは40~98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

得られた乳化分散体 (分散液) から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

#### 【0040】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子

、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

#### 【0041】

（帯電制御剤）

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよいが、有色材料を用いると色の変化が起こるため、無色、白色に近い材料が好ましい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えば、トリフェニルメタン系染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的には第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージ NEG VP2036、コピーチャージ NX

VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させる事もできるし、有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

#### 【0042】

（外添剤）

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、5nm～2nmであることが好ましく、特に5nm～500nmであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20～500m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5.0重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

この他高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合に

よって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01～1nmのものが好ましい。

#### 【0043】

(円形度および円形度分布)

本発明におけるトナーは特定の形状とその分布を有することが望ましく、平均円形度が0.90未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が0.94～0.96のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である事が判明した。より好ましくは、平均円形度が0.945～0.955で円形度が0.94未満の粒子が10%以下である。また、平均円形度が0.96以上の場合、ブレードクリーニングなどを採用しているシステムでは、感光体上および転写ベルトなどのクリーニング不良が発生し、画像上の汚れを引き起こす。例えば、画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積

率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。

#### 【0044】

( $D_v / D_n$  (体積平均粒径/個数平均粒径の比))

該トナーの体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $4 \sim 8 \mu m$  であり、個数平均粒径 ( $D_n$ ) との比 ( $D_v / D_n$ ) が 1.25 以下、好ましくは 1.10 ~ 1.25 である乾式トナーにより、フルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合において、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用 (攪拌) においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の範囲より多いトナーにおいても同様である。

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径/個数平均粒子径が 1.25 よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

## 【0045】

尚、以上について、固体 $^{13}\text{C}$ -NMRは日本電子製のFT-NMR SYSTEM JNM- $\alpha$ 400を用い、観測核 $^{13}\text{C}$ 、基準物質アダマンタン、積算回数8192回、パルス系列CPMAS、IRMOD:IRLEV、観測周波数100.4MHz、OBSET:134500Hz、POINT:4096、PD:7.0sec、SPIN6088Hzの条件で行い、分子構造推定はソフトウェアとしてChem Draw Pro Ver. 4.5を用いて行った。

トナー断面の観察は日立透過型電子顕微鏡H-9000を用い、加速電圧300kVの条件でトナー粒子を約100 $\mu\text{m}$ に超薄切片化し、四酸化ルテニウムにより染色した後、透過型電子顕微鏡(TEM)により約10000倍で観察を行い、写真撮影をした。

GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)は次のようにして測定される。

145 $^{\circ}\text{C}$ のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに、溶離液として0.3%BHT入りの $o$ -ジクロロベンゼンを毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.3重量%に調製した樹脂の140 $^{\circ}\text{C}$  $o$ -ジクロロベンゼン溶解液を50~200 $\mu\text{l}$ 注入して測定する。測定機としてWaters製150CV型、カラムとしてShodex AT-G+AT-806MS(2本)を用いることが出来る。試料(トナー)の分子量測定に当っては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。スライス幅は0.05である。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えばPressure Chemical Co.あるいは東洋ソーダ工業社製の分子量が $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^3$ 、 $4 \times 10^3$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $5.1 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$ のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

結着樹脂の $F_2/1$ 温度は、高架式フローテスターCFT-500(島津製作所製)を用い、ダイス径1mm、加圧10kg/cm $^2$ 、昇温速度3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

の条件下で  $1\text{ cm}^2$  の試料を溶融流出させた時の流出開始点から流出終了点までの  $1/2$  に相当する温度により測定される。

樹脂の  $T_g$  は、理学電機社製の R i g a k u T H R M O F L E X T G 8 1 1 0 により、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  の条件にて測定される。

樹脂の酸価及び水酸基価の測定方法は、J I S K 0 0 7 0 に規定の方法による。但しサンプルが溶解しない場合は、溶媒にジオキサンまたは T H F、 $o$ -ジクロロベンゼン等の溶媒を用いる。

粉末 X 線回折測定は理学電機 R I N T 1 1 0 0 を用い、管球を C u、管電圧－電流を  $50\text{ kV}-30\text{ mA}$  の条件で広角ゴニオメーターを用いて測定した。

#### 【0046】

##### 【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

#### 【0047】

(有機微粒子エマルションの合成)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 6 8 3 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール R S - 3 0 : 三洋化成工業製） 1 1 部、スチレン 1 3 8 部、メタクリル酸 1 3 8 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、4 0 0 回転/分で 1 5 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度  $75^\circ\text{C}$  まで昇温し 5 時間反応させた。さらに、1 % 過硫酸アンモニウム水溶液 3 0 部加え、 $75^\circ\text{C}$  で 5 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液 1〕を得た。

#### 【0048】

(水相の調製)

水 9 9 0 部、〔微粒子分散液 1〕 8 0 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 4 8 . 5 % 水溶液（エレミノール M O N - 7 : 三洋化成工業製） 4 0 部、酢酸エチル 9 0 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相 1〕とする。

## 【0049】

(低分子ポリエステルの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物220部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物561部、テレフタル酸218部、アジピン酸48部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸45部を入れ、180℃、常圧で2時間反応し、[低分子ポリエステル1]を得た。

## 【0050】

(プレポリマーの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物682部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した[中間体ポリエステル1]を得た。次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル1]411部、イソホロンジイソシアネート89部、酢酸エチル500部を入れ100℃で5時間反応し、[プレポリマー1]を得た。

## 【0051】

(ケチミンの合成)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部とメチルエチルケトン75部を仕込み、50℃で5時間反応を行い、[ケチミン化合物1]を得た。

## 【0052】

(マスターバッチの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物319部、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物449部、テレフタル酸243部、アジピン酸53部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～

15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 7 部を入れ、180℃、常圧で 2 時間反応し [MB 用ポリエステル 1] を得た。次に、C. I. Pigment Blue 15:3 50 部、[MB 用ポリエステル 1] 50 部、水 30 部をヘンシェルミキサーにて混合し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度 130℃ に設定した 2 本ロールにより 45 分間混練を行ない、パルベライザーで 1 mmφ の大きさに粉碎し、[マスターバッチ 1] を得た。

### 【0053】

#### <実施例 1>

##### 製造例 1

##### (油相の作成)

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル 1] 257 部、[結晶性ポリエステル CPES 1] 118.5 部、[モンタン酸エステルワックス 1] (滴点: 80℃、酸価: 25 mg KOH/g、密度: 1.01 g/cm<sup>3</sup>) 1.5 部、合成エステルワックス (ペンタエリスリトールテトラベヘネート) 110 部、CCA (サリチル酸金属錯体 E-84: オリエント化学工業) 22 部、酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下 80℃ に昇温し、80℃ のまま 5 時間保持した後、1 時間で 30℃ に冷却した。次いで容器に [マスターバッチ 1] 500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合し [原料溶解液 1] を得た。

[原料溶解液 1] 1324 部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度 1 kg/hr、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3 パスの条件で、顔料、WAX の分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 1] の 65% 酢酸エチル溶液 1324 部加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[分散液 1] を得た。尚、[結晶性ポリエステル] に関しては表. 1 及び表. 2 に示した。

### 【0054】

##### (乳化⇒脱溶剤)

[分散液 1] 648 部、[プレポリマー 1] を 100 部、[ケチミン化合物 1] 4.3 部を容器に入れ、TK ホモミキサー (特殊機化製) で 5,000 rpm

で1分間混合した後、容器に〔水相1〕1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで20分間混合し〔乳化スラリー1〕を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー1〕を投入し、30℃で8時間脱溶剤した。

#### 【0055】

(洗浄⇒乾燥)

〔乳化スラリー1〕100部を減圧濾過した後、

①: 濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。

②: ①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、超音波振動を付与してTKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで30分間)した後、減圧濾過した。この超音波アルカリ洗浄を再度行った(超音波アルカリ洗浄2回)。

③: ②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過した。

④: ③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合(回転数12,000rpmで10分間)した後濾過する操作を2回行い〔濾過ケーキ1〕を得た。〔濾過ケーキ1〕を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75 $\mu$ mメッシュで篩い、トナー粒子100部に疎水性シリカ0.5部と、疎水化酸化チタン0.5部をヘンシェルミキサーにて混合して、〔トナー1〕を得た。

#### 【0056】

<実施例2>

<実施例1>における〔結晶性ポリエステルCPES1〕を〔結晶性ポリエステルCPES2〕に変える以外は<実施例1>と同様に製造例1に示す方法により〔トナー2〕を得た。

#### 【0057】

<実施例3>

<実施例1>における〔結晶性ポリエステルCPES1〕を〔結晶性ポリエス

テル CPES3] に変える以外は<実施例 1>と同様に製造例 1 に示す方法により [トナー 3] を得た。

#### 【0058】

##### <実施例 4>

<実施例 1>における [モンタン酸エステルワックス 1] を水酸化カルシウム部分ケン化モンタン酸エステルワックス (滴点: 100℃、酸価: 13 mg KOH/g、密度: 1.02 g/cm<sup>3</sup>) に変える以外は<実施例 1>と同様に製造例 1 に示す方法により [トナー 4] を得た。

#### 【0059】

##### <実施例 5>

<実施例 1>における [モンタン酸エステルワックス 1] を [モンタン酸エステルワックス 2] (滴点: 77℃、酸価: 15 mg KOH/g、密度: 1.00 g/cm<sup>3</sup>) に変える以外は<実施例 1>と同様に製造例 1 に示す方法により [トナー 5] を得た。

#### 【0060】

##### <実施例 6>

<実施例 1>における合成エステルワックスをカルナバワックスに変える以外は<実施例 1>と同様に製造例 1 に示す方法により [トナー 6] を得た。

#### 【0061】

##### <実施例 7>

<実施例 1>における [モンタン酸エステルワックス 1] をポリエチレンワックスに変える以外は<実施例 1>と同様に製造例 1 に示す方法により [トナー 7] を得た。

#### 【0062】

##### <実施例 8>

<実施例 1>における [低分子ポリエステル 1] 257部、[マスターバッチ 1] 500部を [低分子ポリエステル 1] 507部、C. I. Pigment Blue 15:3 250部に変える以外は<実施例 1>と同様に製造例 1 に示す方法により [トナー 8] を得た。

## 【0063】

【表1】

結晶性ポリエステル物性値-1

	F <sub>1/2</sub> (°C)	Tg (°C)	Mw	Mw/Mn	酸価 (mgKOH/g)	水酸基価 (mgKOH/g)
			Mn			
CPES1	128	126	1450	4.4	31.1	29.6
			6400			
CPES2	93.8	100.3	1310	4.4	23	37.6
			5700			
CPES3	92.8	94	1380	4.6	35.2	10.8
			6320			
CPES4	119	120	1280	4.9	49	52
			6250			
CPES5	125	68	2010	3.4	35.8	38.1
			6800			

## 【0064】

【表2】

結晶性ポリエステル物性値-2

	結晶性	推定 分子式	酸成分	アルコール成分
CPES1	あり	あり	マレイン酸/ コハク酸	1,4-ブタンジオール/ 1,6-ヘキサンジオール
CPES2	あり	あり	マレイン酸/ コハク酸	1,4-ブタンジオール/ 1,6-ヘキサンジオール
CPES3	あり	あり	マレイン酸/ コハク酸	1,4-ブタンジオール/ 1,6-ヘキサンジオール
CPES4	あり	あり	マレイン酸/ コハク酸	1,4-ブタンジオール/ 1,6-ヘキサンジオール
CPES5	なし	なし	テレフタル酸/ 無水トリメッ酸	ビスフェノールA EO化物/PO化物

## 【0065】

尚、結晶性のありのものとは粉末X線回折装置によるX線回折パターンにおいて、少なくとも $2\theta = 19 \sim 20^\circ$ 、 $21 \sim 22^\circ$ 、 $23 \sim 25^\circ$ 、 $29 \sim 31^\circ$ の位置に回折ピークが現れたものであり、推定分子式有りのものとは固体 $^{13}\text{C}$ -NMRにより一般式(1)の分子構造の存在が確認されたものである。

## 【0066】

<比較例1>

＜実施例 1＞において、〔低分子ポリエステル 1〕 257 部、〔結晶性ポリエステル 1〕 118.5 部、〔モンタン酸エステルワックス 1〕 1.5 部を、〔低分子ポリエステル 1〕 258.5 部、〔結晶性ポリエステル 1〕 118.5 部、〔モンタン酸エステルワックス 1〕 0 部に変える以外は＜実施例 1＞と同様に製造例 1 に示す方法により〔比較トナー 1〕を得た。

#### 【0067】

##### ＜比較例 2＞

＜実施例 1＞において、〔低分子ポリエステル 1〕 257 部、〔結晶性ポリエステル 1〕 118.5 部、〔モンタン酸エステルワックス 1〕 1.5 部、合成エステルワックス 110 部を、〔低分子ポリエステル 1〕 307 部、〔結晶性ポリエステル 1〕 120 部、〔モンタン酸エステルワックス 1〕 60 部、合成エステルワックス 0 部に変える以外は＜実施例 1＞と同様に製造例 1 に示す方法により〔比較トナー 2〕を得た。

#### 【0068】

##### ＜比較例 3＞

＜実施例 1＞において、〔低分子ポリエステル 1〕 257 部、〔結晶性ポリエステル 1〕 118.5 部、〔モンタン酸エステルワックス 1〕 1.5 部、合成エステルワックス 110 部を、〔低分子ポリエステル 1〕 257 部、〔結晶性ポリエステル 1〕 0 部、〔モンタン酸エステルワックス 1〕 60 部、合成エステルワックス 170 部に変える以外は＜実施例 1＞と同様に製造例 1 に示す方法により〔比較トナー 3〕を得た。

#### 【0069】

##### ＜比較例 4＞

＜実施例 1＞における〔結晶性ポリエステル CPES 1〕を〔結晶性ポリエステル CPES 4〕に変える以外は＜実施例 1＞と同様に製造例 1 に示す方法により〔比較トナー 4〕を得た。

#### 【0070】

##### ＜比較例 5＞

＜実施例 1＞における〔結晶性ポリエステル CPES 1〕を〔結晶性ポリエ

テル C P E S 5] に変える以外は<実施例 1>と同様に製造例 1 に示す方法により [比較トナー 5] を得た。

#### 【0 0 7 1】

##### <比較例 6>

<実施例 1>の（乳化⇒脱溶剤）工程における、T K ホモミキサーで回転数 1 3, 0 0 0 r p m で 2 0 分間混合するところを回転数 7, 0 0 0 r p m で 1 5 分間に変える以外は<実施例 1>と同様に製造例 1 に示す方法により [比較トナー 6] を得た。

#### 【0 0 7 2】

##### <比較例 7>

<実施例 1>の（乳化⇒脱溶剤）工程における、3 0℃で 8 時間脱溶剤するところを自然乾燥に変える以外は<実施例 1>と同様に製造例 1 に示す方法により [比較トナー 7] を得た。

#### 【0 0 7 3】

##### <比較例 8>

<実施例 1>の（乳化⇒脱溶剤）工程における、3 0℃で 8 時間脱溶剤するところを 4 0℃で 8 時間脱溶剤に変える以外は<実施例 1>と同様に製造例 1 に示す方法により [比較トナー 8] を得た。

#### 【0 0 7 4】

##### （評価項目）

##### （a）トナーの分散状態の評価方法

トナー粒子を約 1 0 0  $\mu$  m に超薄切片化し、四酸化ルテニウムにより染色した後、透過型電子顕微鏡（T E M）により約 1 0 0 0 0 倍で観察を行い、写真撮影をした。この写真を画像評価することにより相分離構造の有無を確認した。

##### （b）定着性評価、耐ホットオフセット性評価

ヒーターを内蔵した  $\phi$  6 0 のシリコンローラからなる定着ローラと、 $\phi$  6 0 のテフロンチューブ被覆シリコンローラからなる加圧ローラから構成される定着装置を有し、該定着装置のオイル塗布機構を除去したフルカラー複写機（P R E T E R 5 5 0、リコー社製）のオイル塗布機構を除去したフルカラー複写機（P R

ETER550、リコー社製)を用いて、複写紙(TYPE 6000<70W>、リコー社製)に付着量が $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ のベタ画像を作成し、以下の定着条件で、定着ローラの温度を変化させ、コールドオフセット温度(定着下限温度)とホットオフセット温度(耐ホットオフセット温度)を測定した。

定着機線速:  $180 \pm 2 \text{ mm/sec}$

定着ニップ幅:  $10 \pm 1 \text{ mm}$

### 【0075】

各特性評価の基準は以下のとおりである。

#### ①低温定着性(5段階評価)

◎:  $130^\circ\text{C}$ 未満、○:  $130 \sim 140^\circ\text{C}$ 、△:  $140 \sim 150^\circ\text{C}$ 、×:  $150 \sim 160^\circ\text{C}$ 、××:  $160^\circ\text{C}$ 以上

#### ②ホットオフセット性(5段階評価)

◎:  $201^\circ\text{C}$ 以上、○:  $200 \sim 191^\circ\text{C}$ 、△:  $190 \sim 181^\circ\text{C}$ 、×:  $180 \sim 171^\circ\text{C}$ 、××:  $170^\circ\text{C}$ 以下

#### (c) 熱保存性の評価

ガラス容器にトナーを充填し、 $50^\circ\text{C}$ の恒温槽にて24時間放置する。このトナーを $24^\circ\text{C}$ に冷却し、針入度試験(JIS K2235-1991)にて針入度を測定する。この値が大きいトナー程、熱に対する保存性が優れている。この値が5mm以下の場合は、使用上問題が発生する可能性が高い。

針入度に基づく熱保存性の判定基準は次の通りである。

◎: 貫通、○: 25mm以上、△:  $20 \sim 25 \text{ mm}$ 、×:  $15 \sim 20 \text{ mm}$ 、××: 15mm未満

#### (d) 粒径

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンターTAII」を用い、アパーチャー径 $100 \mu\text{m}$ で測定した。体積平均粒径および個数平均粒径は上記粒度測定器により求めた。

#### (e) 円形度

フロー式粒子像分析装置FPIA-1000(東亜医用電子株式会社製)により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純

固形物を除去した水 1 0 0 ~ 1 5 0 m l 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフオン酸塩を 0 . 1 ~ 0 . 5 m l 加え、更に測定試料を 0 . 1 ~ 0 . 5 g 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行ない、分散液濃度を 3 0 0 0 ~ 1 万個 /  $\mu$  l として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

### 【 0 0 7 6 】

#### ( f ) ヘイズ度

リコー製の O H P シート ( タイプ P P C - D X ) にベタ画像で 1 . 0  $\pm$  0 . 1 m g / c m <sup>2</sup> のトナーが現像される様に調整を行ない、定着ベルト表面温度 1 6 0  $^{\circ}$  C でリコー製 I m a g i o N e o 4 5 0 を用いて単色ベタ画像サンプルを作成した。ヘイズ度をスガ試験機株式会社製の直読ヘイズ度コンピューター H G M - 2 D P 型により測定した。

このヘイズ度は、曇り度とも言われ、トナーの透明性を示す尺度として測定され、値の低いほど透明性が高く、O H P シートを用いた場合の発色性が良好なものとなる。また、良好な発色性を示すヘイズ度の値は、3 0 % 以下が好ましく、特に 2 0 % 以下である場合が好ましい。

#### ( g ) トナー中の顔料分散径

トナーの超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡 ( 日立社製 H - 9 0 0 0 H ) を用いて、トナーの断面写真 ( 倍率  $\times$  1 0 0 , 0 0 0 ) を撮影することにより行った。本写真から、ランダムを選択した 1 0 0 点の顔料部分の分散径から平均値を求めた。ここで、1 粒子の分散径は最長径と最短径の平均とし、また、凝集状態にあるものは凝集体自身を 1 粒子とした。

#### ( h ) 画像粒状性

単色で写真画像の出力を行い、粒状性の度合を目視にて評価した。

#### ( i ) カブリ

転写紙上地肌部のトナー汚れ度合を目視にて評価した。R i c o h 製 I p s i o c o l o r 8 0 0 0 改造機にて、各トナーを用いて画像面積率 5 % チャート連続 5 0 0 0 0 枚出力耐久試験を実施後に確認を行った。

評価結果を以下に示す。

【0077】

【表3】

	相分離 構造	低温 定着性	耐ホット ワレット性	耐熱 保存性
実施例1	あり	○	○	◎
実施例2	あり	◎	◎	○
実施例3	あり	○	○	○
実施例4	あり	○	○	○
実施例5	あり	○	○	○
実施例6	あり	○	△	○
実施例7	あり	○	△	△
実施例8	あり	◎	◎	○
比較例1	あり	××	××	××
比較例2	あり	××	××	×
比較例3	なし	××	××	△
比較例4	あり	×	×	△
比較例5	あり	×	×	×
比較例6	あり	◎	◎	○
比較例7	あり	◎	◎	○
比較例8	あり	◎	◎	○

尚、トナー相分離構造有りのものとはTEMによるトナー断面観察において相分離構造が確認されたものである。

【0078】

【表 4】

	顔料分散		粒径			平均 円形度	へいず度 (%)	粒状性	カブリ
	分散径 ( $\mu\text{m}$ )	0.7 $\mu\text{m}$ 以上 (個数%)	Dv ( $\mu\text{m}$ )	Dn ( $\mu\text{m}$ )	Dv/Dn				
実施例 1	0.48	3.8	6.3	5.1	1.23	0.952	20	○	○
実施例 2	0.49	4.0	5.5	4.9	1.12	0.959	25	◎	○
実施例 3	0.32	2.8	6.8	5.7	1.20	0.948	24	○	○
実施例 4	0.39	3.5	6.2	5.2	1.19	0.945	21	○	○
実施例 5	0.43	4.1	7.0	5.6	1.24	0.939	23	○	○
実施例 6	0.38	2.1	4.6	4.2	1.10	0.948	19	◎	○
実施例 7	0.45	3.5	5.9	4.8	1.22	0.939	21	◎	○
実施例 8	0.54	6.0	6.4	5.3	1.21	0.943	40	○	△
比較例 1	0.39	4.9	5.8	5.0	1.17	0.940	23	◎	○
比較例 2	0.41	4.4	5.3	4.3	1.22	0.944	27	◎	○
比較例 3	0.35	2.7	5.7	4.6	1.24	0.947	24	◎	○
比較例 4	0.46	3.8	6.0	5.0	1.19	0.948	20	○	○
比較例 5	0.41	4.1	6.3	5.3	1.18	0.945	28	○	○
比較例 6	0.33	2.2	8.2	6.3	1.30	0.924	22	○	○
比較例 7	0.37	3.3	8.7	6.2	1.41	0.891	21	△	△
比較例 8	0.43	4.8	5.9	4.8	1.22	0.889	26	△	○

【0079】

## 【発明の効果】

本発明によれば、トナーの耐熱保存性を損なうことなく良好な低温定着化を図り、且つ十分な耐ホットオフセット性を満足する静電荷像現像用トナーが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 滑剤がトナー中での結晶性ポリエステルの相溶性を適度に向上させつつトナー中に結晶性ポリエステルを含むことでトナーの耐熱保存性を維持しながら低温定着化にすぐれ、同時に、耐ホットオフセット性にすぐれたトナーを提供するとともに、該トナーを含む現像剤、該トナーを充填したトナー容器及び該トナーを用いる画像形成方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも着色剤及び結着樹脂を含むトナーであって、該トナーが結晶性ポリエステル樹脂、及び該結着樹脂と該結晶性ポリエステル樹脂との相溶性を調整する滑剤、及び該結着樹脂と非相溶のワックスを含むことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 6 0 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 7 4 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー